

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-315775
 (43)Date of publication of application : 06.11.1992

(51)Int.CI. H01M 10/38
 H01M 4/02

(21)Application number : 03-243200 (71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD
 (22)Date of filing : 24.09.1991 (72)Inventor : NISHIO KOJI
 FURUKAWA SANEHIRO

(30)Priority

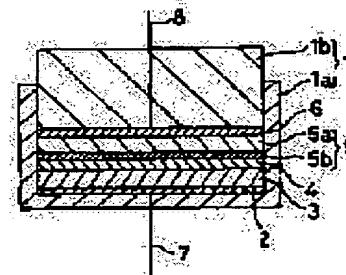
Priority number : 03 6076 Priority date : 23.01.1991 Priority country : JP

(54) BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To keep good contact between a solid electrolyte and a negative electrode so as to enhance the charge and discharge characteristic, preservation characteristic and cycle characteristic of a battery by constituting the negative electrode of a main body portion made of Li or an Li alloy and a buffer layer of a solid electrolyte formed on that surface of the main body portion which is located on the side of the solid electrolyte.

CONSTITUTION: A positive electrode current collector 2, a positive electrode 3 composed mainly of an Mn oxide including Li_2MnO_3 , a macromolecular solid electrolyte 4, a negative electrode 5 and a negative electrode current collector 6 are stacked in that order inside a test cell container 1 comprising a storage portion 1a and a lid portion 1b. A positive electrode lead wire 7 is connected to the current collector 2 and a negative electrode lead wire 8 is connected to the current collector 6. The negative electrode 5 comprises a main body portion 5a made of Li or an Li alloy and a buffer layer 5b formed on that surface of the main body portion 5a which is located on the side of the solid electrolyte 4; the layer 5b is made of a solid electrolyte whose decomposition voltage is more than 3V.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-315775

(43) 公開日 平成4年(1992)11月6日

(51) Int.Cl.⁵

H 0 1 M 10/38
4/02

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

8939-4K
D 8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数4(全9頁)

(21) 出願番号 特願平3-243200

(22) 出願日 平成3年(1991)9月24日

(31) 優先権主張番号 特願平3-6076

(32) 優先日 平3(1991)1月23日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

(72) 発明者 西尾 晃治

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株

式会社内

(72) 発明者 古川 修弘

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株

式会社内

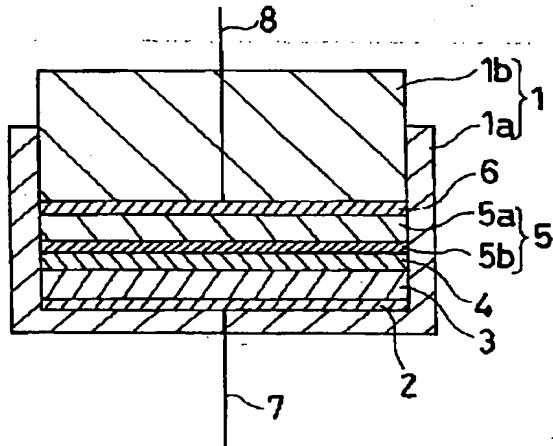
(74) 代理人 弁理士 中島 司朗

(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【要約】

【目的】 固体電解質と負極との接触状態が良好に保つと共に、リチウム表面の形状が変化したり固体電解質とリチウムとが副反応を生じるのを抑制し、且つこのような効果を長期間維持することにより、充放電特性、保存特性、及びサイクル特性を飛躍的に向上させることができる電池を提供することを目的とする。

【構成】 負極は、リチウム或いはリチウム合金から成る本体部5aと、この本体部5aの固体電解質4側表面に形成され且つ分解電圧が3V以上の固体電解質から成るバッファ層5bとから構成されている。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム或いはリチウム合金を主体とする負極と、正極と、上記正負極間に介装された固体電解質とを有する電池において、上記リチウム或いはリチウム合金の表面には、分解電圧が3V以上の固体電解質から成るバッファ層が形成されていることを特徴とする電池。

【請求項2】 リチウム或いはリチウム合金を主体とする負極と、正極と、上記正負極間に設けられた電解液とを有する電池において、上記リチウム或いはリチウム合金の表面には、分解電圧が3V以上の固体電解質から成るバッファ層が形成されていることを特徴とする電池。

【請求項3】 リチウム或いはリチウム合金を主体とする負極と、正極と、上記正負極間に介装された固体電解質とを有する電池において、前記リチウム或いはリチウム合金の表面には、リチウムとの反応により形成されるガラス状の固体電解質層が設けられていることを特徴とする電池。

【請求項4】 リチウム或いはリチウム合金を主体とする負極と、正極と、上記正負極間に設けられた電解液とを有する電池において、前記リチウム或いはリチウム合金の表面には、リチウムとの反応により形成されるガラス状の固体電解質層が設けられていることを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、正極と、リチウム或いはリチウム合金を主体とする負極とを備えた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 この種の電池は、高電圧、高エネルギー密度を有するので、近年、活発に研究されており、その一環として、各種の電解液（電解質）が提案されている。上記電解液のうち液体電解液としては、有機溶媒にLiClO₄のようなリチウム塩を溶解させた系や、無機の液体にLiAlCl₄を溶解させた系が知られている。また、固体電解質としては、種々の無機リチウム導電体や、ポリエチレンオキシド-LiClO₄系のような有機高分子固体電解質が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記電解液を用いた電池では、それぞれ以下に示すような課題を有している。

①液体電解液を用いた電池

この種電池は、充電の際、負極表面にデンドライトが発生して正極と接し、内部短絡を引き起こしたり、電解液とリチウムとが副反応を生じたりするため（特に、有機電解液の場合）、サイクル特性や保存特性が劣化するという課題を有している。

②固体電解質を用いた電池

2

この種電池は、固体電解質と電極（特に負極）との接触が悪いため、これらの部分で接触抵抗が大きくなったり、充放電効率が低下したり、サイクル特性が劣化すると共に、高温で保存したり長期間保存した場合には固体電解質とリチウムとが副反応を生じるため（特に、有機固体電解質の場合）、保存特性に劣るという課題を有していた。そこで、負極と固体電解質との接触圧を高めるようなことも考えられるが、これではリチウムが変形したり、固体電解質が破損する等の新たな課題を生じると共に、保存特性の向上は困難である。

【0004】このようなことを考慮して、固体電解質の負極側の面に金属ハロゲン化物を形成した電池（特開昭58-108666参照）、リチウム負極の固体電解質側表面にチッ化リチウム（Li_xN）の薄層を形成した電池（特開昭63-298980参照）が提案されている。しかし、前者では、放電時にリチウムが徐々に減少することに起因して、やはり固体電解質と負極との接触が悪くなる。一方、後者では、両者の接触状態は良好に保たれるが、チッ化リチウムは0.5Vで分解するということに起因して、一般に3Vの電池電圧を有するリチウム電池に適用するのが難しいという課題を有している。

【0005】本発明はかかる現状に鑑みてなされたものであり、上記諸欠点を解消できることになる電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記目的を達成するために、リチウム或いはリチウム合金を主体とする負極と、正極と、上記正負極間に介装された固体電解質とを有する電池において、上記リチウム或いはリチウム合金の表面には、分解電圧が3V以上の固体電解質から成るバッファ層が形成されていることを特徴とする。

【0007】また、リチウム或いはリチウム合金を主体とする負極と、正極と、上記正負極間に設けられた電解液とを有する電池において、上記リチウム或いはリチウム合金の表面には、分解電圧が3V以上の固体電解質から成るバッファ層が形成されていることを特徴とする。更に、リチウム或いはリチウム合金を主体とする負極と、正極と、上記正負極間に介装された固体電解質とを有する電池において、前記リチウム或いはリチウム合金の表面には、リチウムとの反応により形成されるガラス状の固体電解質層が設けられていることを特徴とする。

【0008】加えて、リチウム或いはリチウム合金を主体とする負極と、正極と、上記正負極間に設けられた電解液とを有する電池において、前記リチウム或いはリチウム合金の表面には、リチウムとの反応により形成されるガラス状の固体電解質層が設けられていることを特徴とする。

【0009】

【作用】 上記第1発明の構成であれば、リチウム等の表

面に固体電解質から成るバッファ層が形成されているので、リチウム等とバッファ層との接触が良好に保たれ、且つバッファ層は固体電解質から成るのでバッファ層と正負極間に介装された固体電解質との接触も良好に保たれることになる。この結果、リチウム等と固体電解質との接触が良好に保たれることになる。また、リチウム等の表面にバッファ層を設けたことにより、リチウム表面の形状が変化するのを抑制できると共に固体電解質とリチウムとの副反応を抑制することができる。更に、バッファ層の分解電圧が3V以上であるため、一般に3Vの電池電圧を有するリチウム電池にも十分適用することが可能となる。

【0010】上記第2発明の構成であれば、リチウム等の表面にバッファ層が形成されているので、負極表面にデンドライトが発生するのを抑制することができ、且つリチウムと電解液との接触を抑制できるので、電解液とリチウムとの副反応を抑制することができる。上記第3発明の構成であれば、上記第1発明と同様の作用を奏する他、バッファ層がガラス状態となっているので、リチウムとバッファ層との接触性が一層向上し、且つバッファ層の導電性も向上する。

【0011】上記第4発明の構成であれば、上記第2発明と同様の作用を奏する他、バッファ層がガラス状態となっているので、リチウムとバッファ層との接触性が一層向上し、且つバッファ層の導電性も向上する。

【0012】

【実施例】

(第1実施例) 本発明の第1実施例を、図1に基づいて、以下に説明する。

(実施例1) 図1は本発明の第1実施例に係るセルの断面図であって、収納部1aと蓋部1bとから成る試験セル容器1内には、正極集電体2と、 Li_2MnO_3 が含有されたマンガン酸化物を主体とする正極3と、高分子系の固体電解質4と、負極5と、負極集電体6とが順に積層されており、上記正極集電体2には正極リード線7が、上記負極集電体6には負極リード線8がそれぞれ接続されている。また、上記負極5は、リチウムから成る本体部5aと、この本体部5aの上記固体電解質4側の面に形成されたバッファ層5bとから成り、上記バッファ層5bは分解電圧が3V以上の固体電解質から構成されている。

【0013】ここで、上記正極3、固体電解質4、及び負極5を、以下のようにして作製した。

①正極3の作製方法

まず、水酸化リチウム(LiOH)と、二酸化マンガン(MnO_2)とを1:2(モル比)で混合した後、空気中において375°Cで20時間熱処理することにより Li_2MnO_3 を含有するマンガン酸化物を作成した。次に、このマンガン酸化物と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのフッ素樹脂とを85:1

0:5(重量比)の割合で混合して正極合剤を作成した後、この正極合剤を2ton/cm²の圧力で直径18mmに加圧成型する。最後に、加圧した合剤を、真空中において250°Cで熱処理することにより作製した。

②固体電解質4の作製方法

先ず、 LiClO_4 をアセトニトリル(CH_3CN)に溶解させ、0.5モル/リットルの $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ 溶液を作成した。尚、上記 LiClO_4 としては市販の試薬を真空乾燥したものを用い、上記アセトニトリルとしては市販の CH_3CN を蒸留したものを用いた。次に、平均分子量10万の市販ポリエチレンオキシド(PEO)を、上記0.5モル/リットルの $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ 溶液に溶解した。この際、PEOと LiClO_4 との重量比が9:1となるように両者を混合した。次いで、上記混合溶液をガラス平板上に塗布した後、アセトニトリルを除去、乾燥し、更に剥離する。この後、剥離した膜をローラで圧延することにより、厚み40μmの PEO-LiClO_4 複合高分子固体電解質膜を作成した後、この固体電解質膜を直径約18mmに打ち抜くことにより作製した。

③負極5の作製

リチウム箔を基板として、酸化リチウム(リチウム+酸素でも良い)と反応して固体電解質を形成する酸化物をスパッタリングすることにより、リチウムから成る本体部5aと固体電解質から成るバッファ層5bとを形成した。具体的には、 P_2O_5 と SiO_2 とをモル比で30:70に混合したものをスパッタリングターゲットとしてスパッタリングした。尚、スパッタリング時のガスとしては、酸素を10~50%含むアルゴンガスを用い、且つ10⁻²mmHgの気圧下で行うという条件である。このスパッタリングにより、 Li_2SiO_4 及び Li_2PO_4 から成るリチウム型固体電解質の化合物が形成される。但し、実際には、両者がアモルファス(ガラス状態)となっているものと考えられる。

【0014】このようにして作製したセルを、以下(A₁)セルと称する。

【実施例2~6】スパッタリングターゲットとして表1に示すものを用いる他は、上記実施例1と同様にしてセルを作製した。このスパッタリングにより、上記 Li_2SiO_4 、 Li_2PO_4 の他、 Li_2GeO_4 、 Li_2VO_4 、 Li_2MoO_4 のリチウム型固体電解質が形成される。そして、これは概略ガラス状態となっているものと考えられるが、一部は結晶状態となっていると考えられる。

【0015】このようにして作製したセルを、以下それぞれ(A₂)セル~(A₆)セルと称する。

【0016】

【表1】

セルの種類	スパッタリングターゲット(モル比)	充放電効率(%)	サイクル寿命(回)
A ₁	P ₂ O ₅ +SiO ₂ (30:70)	9.8	214
A ₂	V ₂ O ₅ +SiO ₂ (30:70)	9.9	207
A ₃	P ₂ O ₅ +GeO ₂ (25:75)	9.8	210
A ₄	V ₂ O ₅ +GeO ₂ (25:75)	9.7	205
A ₅	MoO ₃ +SiO ₂ (40:60)	9.7	197
A ₆	MoO ₃ +GeO ₂ (35:65)	9.8	200
W ₁	無処理	9.4	120
W ₂	Li ₂ N層形成	8.8	56

【0017】〔比較例1〕リチウム箔のみから成る負極を用いる他は、上記実施例1と同様にしてセルを作製した。このようにして作製したセルを、以下(W₁)セルと称する。

〔比較例2〕負極として、リチウム箔の表面に、窒素との気相反応により形成したチッ化リチウム(Li₁:N)から成るバッファ層を設けたものを用いる他は、上記実施例1と同様にしてセルを作製した。

〔0018〕このようにして作製したセルを、以下(W₂)セルと称する。

〔実験〕上記本発明の(A₁)セル～(A₆)セルと比較例の(W₁)セル、(W₂)セルとの充放電試験を行い、充放電効率(放電容量/充電容量×100%)とサイクル寿命とを調べたので、その結果を表1に併せて示す。尚、実験条件は、温度60℃にて、充電電流0.3mAでセル電圧が3.5Vになるまで充電した後、放電電流0.3mAでセル電圧が2.8Vになるまで放電するという条件である。また、充放電効率は20サイクル経過したときの測定値であり、サイクル寿命は初期放電容量の70%まで放電容量が低下したときの値である。

〔0019〕表1から明らかなように、本発明の(A₁)セル～(A₆)セルは比較例の(W₁)セル、(W₂)セルに比べて、充放電効率が高く且つサイクル寿命が長くなっていることが認められる。これは、以下に示す理由によるものと考えられる。即ち、比較例の(W₁)セルでは、固体電解質と負極との接触が悪く、且つ固体電解質とリチウムとが副反応を生じるため、充放電効率やサイクル特性が低下する。また、比較例の(W₂)セルではチッ化リチウムは0.5Vで分解するということに起因して、やはりバッファ層を設けた効果を持続することができないので、充放電効率やサイクル特性が低下する。これに対して、本発明の(A₁)セル～(A₆)セルは、リチウム等の表面に固体電解質から

20

20

30

30

40

50

成るバッファ層が形成されているので、リチウム等とバッファ層との接触が良好に保たれ、且つバッファ層は固体電解質から成るのでバッファ層と正負極間に介装された固体電解質との接触も良好に保たれる。この結果、バッファ層と固体電解質との接触が良好に保たれることになる。また、リチウム等の表面にバッファ層を設けたことにより、リチウム表面の形状が変化するのを抑制できると共に固体電解質とリチウムとが副反応を生じるのを抑制することができる。更に、バッファ層の分解電圧が3V以上であるため、その効果を長期間持続することができる等の理由によるものと考えられる。

〔0020〕(第2実施例)上記第1実施例では、バッファ層がガラス状態であるか結晶状態であるかが必ずしも定かではなかった。そこで、本発明者が各種の実験を行ったところ、バッファ層がガラス状態の方が結晶状態であるより、一層電池の諸特性が向上することが確認された。そこで、本第2実施例においては、バッファ層をガラスとなるようにして、種々の実験を行った。

〔実施例1〕スパッタリングターゲットとしてTa₂O₅を用いると共に、スパッタリングを3×10⁻³～5×10⁻⁵mmHgの気圧下で行う他は、上記第1実施例の実施例1と同様にしてセルを作製した。尚、上記スパッタリングにより形成されるバッファ層は、ガラス状態(Li₁と反応して、Li₁:Ta₂O₅で表される化学構造物となっていると考えられる)となっていることを確認している。

〔0021〕このようにして作製したセルを、以下(B₁)セルと称する。

〔実施例2～4〕スパッタリングターゲットとして、下記表2に示すものを、それぞれ用いる他は、上記実施例1と同様にしてセルを作製した。尚、上記スパッタリングにより形成されるバッファ層は、ガラス状態(それぞれLi₁と反応して、Li₁:Nb₂O₅、Li₁:Nb₂O₅～Li₁:Ta₂O₅、Li₁:S-P₂S₃～Li₁Iで表される化学構造物となっていると考えられる)となっていることを確認している。

〔0022〕このようにして作製したセルを、以下それぞれ(B₂)セル～(B₄)セルと称する。

〔0023〕

【表2】

セルの種類	スピッタングターゲット(モル比)	充放電効率(%)	サイクル寿命(回)
B ₁	Ta ₂ O ₅	9.7	220
B ₂	Nb ₂ O ₅	9.8	227
B ₃	Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅ (50:50)	9.8	230
B ₄	P ₂ S ₃ +LiI(20:80)	9.7	205
W ₁	無処理	9.5	145
W ₂	Li ₂ N層形成	8.6	55

【0024】〔比較例1, 2〕比較例としては、上記第1実施例の比較例1, 2に示す(W₁)セル、(W₂)セルを用いている。

〔実験〕上記本発明の(B₁)セル～(B₄)セルと比較例の(W₁)セル、(W₂)セルとの充放電試験を行い、充放電効率(放電容量/充電容量×100%)とサイクル寿命とを調べたので、その結果を表2に併せて示す。尚、実験条件は、温度60℃にて、充電電流0.2mAでセル電圧が3.3Vになるまで充電した後、放電電流0.2mAでセル電圧が2.6Vになるまで放電するという条件である。また、充放電効率は10サイクル経過したときの測定値であり、サイクル寿命は初期放電容量の50%まで放電容量が低下したときの値である。

【0025】表2から明らかなように、本発明の(A₁)セル～(A₆)セルは比較例の(W₁)セル、(W₂)セルに比べて、充放電効率が高く且つサイクル寿命が長くなっていることが認められる。これは、前記第1実施例の実験に示す理由と同様の理由によるものと考えられる。但し、本第2実施例のバッファ層は全てガラス状態となっているので、リチウムとバッファ層との接触性が向上し、この結果、若干サイクル特性等が向上しているのがわかる。

【0026】(第3実施例)本第3実施例では、バッファ層を導電性の優れたハロゲン化リチウムから構成している点で、上記2つの実施例と異ならしめている。

〔実施例1〕正極3と負極5とを、以下のようにして作製する他は、上記第1実施例の実施例1と同様にしてセルを作製した。

【0027】このようにして作製したセルを、以下(C₁)セルと称する。

①正極3の作製方法

先ず、市販の二硫化チタン(TiS₂)と、導電剤としてのアセチレンブラックと、前記第1実施例の実施例1に示す固体電解質溶液(PEOとLiClO₄とから成る)とを60:20:20(重量比)の割合で混合して正極合剤を作成する。次に、この正極合剤を圧延して膜状にした後、直径1.5mmに打ち抜くことにより作製した。尚、上記固体電解質溶液を添加するのは、正極3のイオン導電性を向上させるためである。

③負極5の作製

直径1.5mmに打ち抜いたリチウム箔の片面を被覆(高分子フィルム等で被覆)して、真空状態を保持しつつ反応管中で60～90℃に加熱した後、この反応管をヨウ素が封入された別個の反応管と接続し、更に上記ヨウ素を徐々に加熱する。そうすると、ヨウ素が気化されてリチウム表面に達し、リチウムとヨウ素とが反応する(リチウムが露出している面が薄茶色から濃褐色に変化)。この結果、リチウムが露出している面にヨウ化リチウムの層が形成される。そして、ヨウ化リチウムの層の厚みが10μmとなるように反応を停止させる。しかる後、被覆層を除去することにより作製した。

〔実施例2〕リチウム箔の表面に、ヨウ化リチウムの代わりに臭化リチウムを形成する他は、上記実施例1と同様の構成である。尚、臭化リチウムの形成は、上記実施例1において、ヨウ素を臭素に代えて行う他は実施例1と同様であり、また臭化リチウム膜の厚みは約10μmである。

【0028】このようにして作製したセルを、以下(C₂)セルと称する。

〔実施例3、4〕リチウム箔の表面に、ヨウ化リチウムの代わりに塩化リチウム、フッ化リチウムをそれぞれ形成する他は、上記実施例1と同様の構成である。尚、塩化リチウム、フッ化リチウムの形成方法は上記実施例1と略同様であるが、常温で塩素及びフッ素が気体であることを考慮して、単に反応管中で加熱されているリチウムに塩素ガス或いはフッ素ガスを導入するという手法で形成した。また、塩化リチウム膜、フッ化リチウム膜の厚みは、共に約10μmである。

【0029】このようにして作製したセルを、以下それぞれ(C₃)セル、(C₄)セルと称する。

〔比較例〕負極として、リチウム箔を直径1.5mmに打ち抜いたものを用いる他は、上記実施例1と同様にしてセルを作製した。

【0030】このようにして作製したセルを、以下(X)セルと称する。

〔実験〕上記本発明の(C₁)セル～(C₄)セルと比較例の(X)セルとのサイクル特性を調べたので、その結果を図2に示す。尚、実験条件は、温度60℃にて、充電電流0.2mAで10時間充電した後、放電電流0.2mAでセル電圧が2.0Vになるまで放電するという条件である。また、充放電効率は、放電容量/充電容量×100%で示される。

【0031】図2から明らかなように、本発明の(C₁)セル～(C₄)セルは比較例の(X)セルに比べて、サイクル経過後も充放電効率の低下が少なくなっていることが認められる。これは、前記第1実施例の実験に示す理由とに加え、ハロゲン化リチウムの導電性が向上するという理由によるものと考えられる。

【0032】(第4実施例)本発明の第4実施例を、図

3に基づいて、以下に説明する。

【実施例1】図3は本発明の第4実施例に係る偏平型二次電池の半断面図であり、リチウムから成る本体部12aと固体電解質から成るバッファ層12bとから構成される負極12は負極集電体17の内面に圧着されており、この負極集電体17はステンレスから成る負極缶15の内底面に固定されている。上記負極缶15の周端はポリプロピレン製の絶縁パッキング18の内部に固定されており、絶縁パッキング18の外周にはステンレスから成る正極缶14が固定されている。この正極缶14の内底面には正極集電体16が固定されており、この正極集電体16の内面には正極11が固定されている。この正極11と前記負極12との間には、ポリプロピレン製微多孔膜から成り電解液が含浸されたセパレータ13が介装されている。

【0033】ここで、前記正極11と負極12とは、前記第1実施例の実施例1と同様にして作製した。但し、正負極11・12間に介装するものとして、固体電解質の代わりにセパレータ13を用いている。そして、このセパレータ13には、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンとの混合溶媒に過塩素酸リチウム(LiClO₄)を1モル/リットルの割合で溶解させた電解液を含浸させている。

【0034】このように、上記第1実施例とは、電解質(電解液)として、固体電解質の代わりに有機電解液を用いるという点で異なっている。このようにして作製した電池を、以下(D₁)電池と称する。

【実施例2～6】スパッタリングターゲットとして下記表3に示すもの(前記第1実施例の実施例2～6と同じもの)を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。

【0035】このようにして作製した電池を、以下それぞれ(D₂)電池～(D₆)電池と称する。

【0036】

【表3】

電池の種類	スパッタリングターゲット(モル比)	サイクル寿命(回)
D ₁	P ₂ O ₅ +SiO ₂ (30:70)	107
D ₂	V ₂ O ₅ +SiO ₂ (30:70)	105
D ₃	P ₂ O ₅ +GeO ₂ (25:75)	102
D ₄	V ₂ O ₅ +GeO ₂ (25:75)	110
D ₅	MoO ₃ +SiO ₂ (40:60)	102
D ₆	MoO ₃ +GeO ₂ (35:65)	106
Y ₁	無処理	95
Y ₂	Li ₂ N層形成	72

【0037】【比較例1】リチウム箔のみから成る負極を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下(Y₁)電池と称する。

【比較例2】負極として、リチウム箔の表面に、窒素との気相反応により形成したチッ化リチウム(Li₃N)から成るバッファ層を設けたものを用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。

【0038】このようにして作製した電池を、以下(Y₂)電池と称する。

【実験】上記本発明の(D₁)電池～(D₆)電池と比較例の(Y₁)電池、(Y₂)電池とのサイクル寿命を調べたので、その結果を表3に併せて示す。尚、実験条件は、充電電流3mAで電池電圧が4.0Vになるまで充電した後、放電電流3mAで4時間放電するという条件であり、放電終止電圧が2.2Vとなった時点でサイクル寿命とした。

【0039】表3から明らかのように、本発明の(D₁)電池～(D₆)電池は比較例の(Y₁)電池、(Y₂)電池に比べて、サイクル寿命が長くなっていることが認められる。これは、以下に示す理由によるものと考えられる。即ち、比較例の(Y₁)電池では、充電の際にデンドライトが発生して正極と負極とが接して内部短絡を引き起こし、(Y₂)電池では、チッ化リチウムは0.5Vで分解するということに起因してバッファ層を設けた効果が持続されない。これに対して、本発明の(D₁)電池～(D₆)電池では、リチウムの表面に分解電圧が電池電圧より高い(3V以上)バッファ層が形成されているので、充電の際にデンドライトが発生するのを抑制することができ、且つこの効果を持続することができるという理由によるものと考えられる。

【0040】(第5実施例)上記第4実施例では、バッファ層がガラス状態であるか結晶状態であるかが必ずし

も定かではなかった。そこで、本発明者が各種の実験を行ったところ、バッファ層がガラス状態の方が結晶状態であるより、一層電池特性が向上することが確認された。そこで、本第5実施例においては、バッファ層をガラスとなるようにして、種々の実験を行った。

【実施例1】スパッタリングターゲットとして、 Ta_2O_5 を用いると共に、スパッタリングを $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-5}$ mmHgの気圧下で行う他は、上記第4実施例の実施例1と同様にして電池を作製した。

【0041】このようにして作製した電池を、以下(E₁)電池と称する。

【実施例2～4】スパッタリングターゲットとして、下記表4に示すもの（前記第2実施例の実施例2～4と同じもの）をそれぞれ用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。

【0042】このようにして作製した電池を、以下それぞれ(E₂)電池～(E₄)電池と称する。

【0043】

【表4】

セルの種類	スパッタリングターゲット（モル比）	サイクル寿命（回）
E ₁	Ta ₂ O ₅	121
E ₂	Nb ₂ O ₅	125
E ₃	Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅ (50:50)	125
E ₄	P ₂ S ₅ +LiI (20:80)	115
Y ₁	無処理	105
Y ₂	Li ₃ N層形成	80

【0044】【比較例1, 2】比較例としては、上記第4実施例の(Y₁)電池、(Y₂)電池を用いている。

【実験】上記本発明の(E₁)電池～(E₄)電池と比較例の(Y₁)電池、(Y₂)電池とのサイクル寿命を調べたので、その結果を表4に併せて示す。尚、実験条件は、充電電流3mAで電池電圧が3.3Vになるまで充電した後、放電電流3mAで4時間放電するという条件であり、放電終止電圧が2.0Vとなった時点でサイクル寿命とした。

【0045】表4から明らかなように、本発明の(E₁)電池～(E₄)電池は比較例の(Y₁)電池、(Y₂)電池に比べて、サイクル寿命が長くなっていることが認められる。これは、前記第4実施例の実験に示す理由と同様の理由によるものと考えられる。但し、本第5実施例のバッファ層は全てガラス状態となっているので、リチウムとバッファ層との接触性が向上し、この結果、若干サイクル特性等が向上しているのがわかる。

【0046】(第6実施例)本発明の第6実施例を、図4に基づいて、以下に説明する。

【実施例1】図4は本発明の第6実施例に係る無機電解

液リチウムセルの断面図であり、その構造は上記第1実施例の実施例1に示す固体電解質セルと略同様の構造であるが、以下の点で異なっている。尚、図4において、第1実施例と同様の機能を有する部材には同一の符号を付している。

①正極21の製造方法

先ず、塩化第2銅(CuCl₂)と、グラファイトと、ケッテンブラックと、テフロンバインダとを、80:10:5:5(重量比)の割合で混合して正極合剤を作成した後、この正極合剤を直径2.0mmにプレス成型し、更に乾燥させることにより作製した。

②電解液が含浸されたセパレータ22の製造方法

LiAlCl₄にSO₂ガスを低温で乾燥させ、LiAlCl₄・3SO₂組成の無機電解液を作製し、この無機電解液をガラス繊維から成るセパレータに含浸することにより作製した。

【0047】このようにして作製したセルを、以下(F₁)セルと称する。

【実施例2～6】スパッタリングターゲットとして表5に示すもの（前記第1実施例の実施例2～6と同じもの）を用いる他は、上記実施例1と同様にしてセルを作製した。このようにして作製したセルを、以下それぞれ(F₂)セル～(F₆)セルと称する。

【0048】

【表5】

セルの種類	スパッタリングターゲット（モル比）	サイクル寿命（回）
F ₁	P ₂ O ₅ +SiO ₂ (30:70)	210
F ₂	V ₂ O ₅ +SiO ₂ (30:70)	203
F ₃	P ₂ O ₅ +GeO ₂ (25:75)	203
F ₄	V ₂ O ₅ +GeO ₂ (25:75)	201
F ₅	MoO ₃ +SiO ₂ (40:60)	207
F ₆	MoO ₃ +GeO ₂ (35:65)	208
Z ₁	無処理	180
Z ₂	Li ₃ N層形成	175

【0049】【比較例1】リチウム箔のみから成る負極を用いる他は、上記実施例1と同様にしてセルを作製した。このようにして作製したセルを、以下(Z₁)セルと称する。

【比較例2】負極として、リチウム箔の表面に、窒素との気相反応によりチッ化リチウム(Li₃N)のバッファ層を形成したものを用いる他は、上記実施例1と同様にしてセルを作製した。

【0050】このようにして作製したセルを、以下(Z_2)セルと称する。

【実験】上記本発明の(F_1)セル～(F_6)セルと比較例の(Z_1)セル、(Z_2)セルとのサイクル寿命を調べたので、その結果を表5に併せて示す。尚、実験条件は、充電電流5mAでセル電圧が4.0Vになるまで充電した後、放電電流5mAでセル電圧が3.0Vになるまで放電するという条件であり、放電容量が初期容量の70%となった時点でサイクル寿命とした。

【0051】表5から明らかなように、本発明の(F_1)セル～(F_6)セルは比較例の(Z_1)セル、(Z_2)セルに比べて、サイクル寿命が長くなっていることが認められる。これは、上記第1実施例の実験に示す理由と同様の理由によるものと考えられる。

【0052】(第7実施例)上記第6実施例では、バッファ層がガラス状態であるか結晶状態であるかが必ずしも定かではなかった。そこで、本発明者が各種の実験を行ったところ、バッファ層がガラス状態の方が結晶状態であるより、一層電池特性が向上することが確認された。そこで、本第7実施例においては、バッファ層をガラスとなるようにして、種々の実験を行った。

【実施例1】スパッタリングターゲットとして、 Ta_2O_5 を用いると共に、スパッタリングを $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-5}$ mmHgの気圧下で行う他は、上記第6実施例の実施例1と同様にして電池を作製した。

【0053】このようにして作製した電池を、以下(G_1)電池と称する。

【実施例2～4】スパッタリングターゲットとして、下記表6に示すもの(前記第2実施例の実施例2～4と同じもの)をそれぞれ用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。

【0054】このようにして作製した電池を、以下それぞれ(G_2)電池～(G_4)電池と称する。

【0055】

【表6】

セルの種類	スパッタリングターゲット(モル比)	サイクル寿命(回)
G_1	Ta_2O_5	225
G_2	Nb_2O_5	230
G_3	$Nb_2O_5+Ta_2O_5$ (50:50)	228
G_4	P_2S_5+LiI (20:80)	220
Z_1	無処理	210
Z_2	Li ₃ N層形成	198

【0056】【比較例1、2】比較例としては、上記第6実施例の(Z_1)電池、(Z_2)電池を用いている。

【実験】上記本発明の(G_1)電池～(G_4)電池と比較例の(Z_1)電池、(Z_2)電池とのサイクル寿命を

調べたので、その結果を表6に併せて示す。尚、実験条件は、充電電流5mAで電池電圧が3.8Vになるまで充電した後、放電電流5mAで電池電圧が3.0Vとなるまで放電するという条件であり、放電容量が初期の50%となった時点でサイクル寿命とした。

【0057】表6から明らかなように、本発明の(G_1)電池～(G_4)電池は比較例の(Z_1)電池、(Z_2)電池に比べて、サイクル寿命が長くなっていることが認められる。これは、前記第6実施例の実験に示す理由と同様の理由によるものと考えられる。

【その他の事項】①バッファ層の厚みは、5～10μmであることが好ましいことを実験により確認している。これは、バッファ層の厚みが5μm未満であるとバッファ層を設けた効果が余り発揮されない一方、バッファ層の厚みが10μmを超えると導電性が低下するということに起因する。但し、導電性の良い物質を用いる場合には、これより厚くても良い。

②スパッタリングターゲットに用いる物質としては上記実施例のものに限定されるものではなく、その他の酸化物や硫化物を用いることも可能である。

③上記実施例においては、二次電池について説明したが、本発明は一次電池にも適用しうることは勿論である。このように、一次電池に用いた場合には、電解液(電解質)と負極との反応を抑制できるので保存特性が向上すると共に、バッファ層の表面はリチウムの表面より平坦であると考えられるので放電が不均一となるのを抑制でき放電特性の向上を図ることができるといった効果が期待できる。

④バッファ層の形成方法としては、上記スパッタリング法に限定するものではなく、蒸着法等を用いることも可能である。

⑤負極の本体部はリチウムに限定されるものではなく、リチウム合金であっても良い。

【0058】

【発明の効果】以上説明したように、正負極間に介装されるのが固体電解質であれば、固体電解質と負極との接触状態が良好に保たれると共に、リチウム表面の形状が変化したり固体電解質とリチウムとが副反応を生じるのを抑制することができるので、充放電特性、保存特性、及びサイクル特性を飛躍的に向上することができるという効果を奏する。加えて、バッファ層の分解電圧が3V以上であるため、このような効果を長期間維持することが可能である。

【0059】加えて、正負極間に介装されるのが電解液が含浸されたセパレータであれば、負極表面にデンドライトが発生するのを抑制することができ、且つ電解液とリチウムとが副反応を生じるのを抑制することができる。この結果、保存特性、及びサイクル特性を飛躍的に向上することができ、且つこのような効果を長期間維持することが可能である。

15

【0060】また、バッファ層をガラス状態となるように構成すれば、リチウムとバッファ層との接触性が一層向上するので、電池特性を一層向上させることができるといった効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例に係るセルの断面図である。

【図2】本発明の(C₁)セル～(C₄)セルと比較例の(X)セルにおける充放電サイクル数と充放電効率との関係を示すグラフである。

【図3】本発明の第4実施例に係る偏平型一次電池の半断面図である。

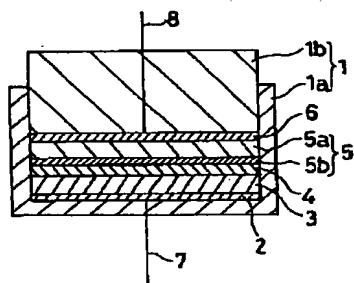
【図4】本発明の第6実施例に係る無機電解液リチウムセルの断面図である。

16

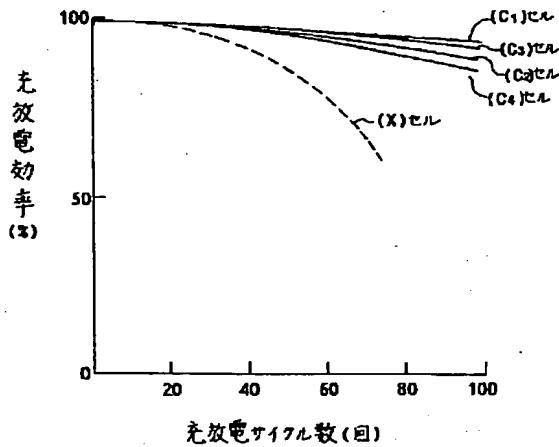
【符号の説明】

3	正極
4	固体電解質
5	負極
5a	本体部
5b	バッファ層
11	正極
12	負極
12a	本体部
12b	バッファ層
13	セパレータ
21	正極
22	セパレータ

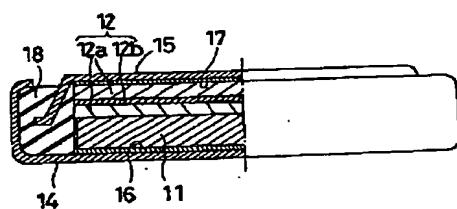
【図1】



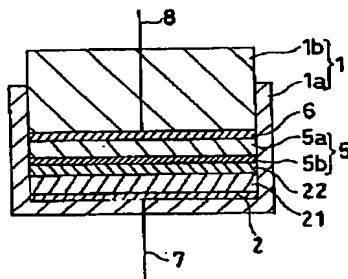
【図2】



【図3】



【図4】



THIS PAGE BLANK (USPTO)